

14. 7. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 02 SEP 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 7 9 2 9 9
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 7 9 2 9 9]

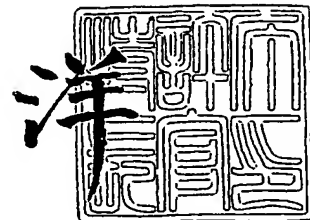
出 願 人 積水化学工業株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 2 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 03P00446
【提出日】 平成15年 7月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 63/00
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
 【氏名】 渡邊 貴志
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
 【氏名】 尾山 雄一
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
 【氏名】 山本 拓也
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府三島郡島本町百山 2 - 1 積水化学工業株式会社内
 【氏名】 谷川 満
【特許出願人】
 【識別番号】 000002174
 【氏名又は名称】 積水化学工業株式会社
 【代表者】 大久保 尚武
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005083
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

液晶滴下工法用のシール剤及び／又は封口剤に用いられ、1分子中に環状エーテル基とラジカル重合性官能基とを有する反応性樹脂と、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の無機粒子とを含有する光熱硬化性樹脂組成物であって、

光のみにより硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 が $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 が $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ であることを特徴とする光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 2】

液晶滴下工法用のシール剤及び／又は封口剤に用いられ、1分子中に環状エーテル基とラジカル重合性官能基とを有する反応性樹脂と、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の無機粒子とを含有する光熱硬化性樹脂組成物であって、

光及び熱により硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 が $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 が $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ であることを特徴とする光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

環状エーテル基は、エポキシ基又はオキセタン基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

反応性樹脂中の環状エーテル基とラジカル重合性官能基とを合計した官能基当量が $2.5 \sim 5.5\ \text{mmol/g}$ であることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載の光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

反応性樹脂中のラジカル重合性官能基の当量が $2.0 \sim 5.0\ \text{mmol/g}$ であることを特徴とする請求項 1、2、3 又は 4 記載の光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 6】

反応性樹脂中におけるラジカル重合性官能基の官能基当量を環状エーテル基の官能基当量で除した値が $1 \sim 9$ であることを特徴とする請求項 1、2、3、4 又は 5 記載の光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 7】

反応性樹脂は、更に原子数 24 以下の環状構造を有し、前記反応性樹脂中の前記環状構造の当量が $1.5 \sim 6.0\ \text{mmol/g}$ であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 又は 6 記載の光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 8】

環状構造が芳香族性であることを特徴とする請求項 7 記載の光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 9】

反応性樹脂の数平均分子量が $300 \sim 550$ であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7 又は 8 記載の光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 10】

無機粒子の配合量は、光熱硬化性樹脂組成物 100 重量部に対して $10 \sim 20$ 重量部であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8 又は 9 記載の光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 11】

光及び／又は熱により硬化させたときの硬化物の体積抵抗値が $10^{13}\ \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、 $100\ \text{kHz}$ における誘電率が 3 以上であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9 又は 10 記載の光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 12】

光及び／又は熱により硬化させたときの硬化物の 25℃における引張弾性率が 400～4000MPaであることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10又は 11 記載の光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 13】

光及び／又は熱により硬化させたときの硬化物の 25℃における引張弾性率を 150℃における引張弾性率で除した値が 100～250であることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11又は 12 記載の光熱硬化性樹脂組成物。

【請求項 14】

請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は 13 記載の光熱硬化性樹脂組成物を用いてなることを特徴とする液晶表示素子用シール剤。

【請求項 15】

請求項 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12又は 13 記載の光熱硬化性樹脂組成物を用いてなることを特徴とする液晶表示素子用封口剤。

【請求項 16】

請求項 14 記載の液晶表示素子用シール剤及び／又は請求項 15 記載の液晶表示素子用封口剤を用いてなることを特徴とする液晶表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】光熱硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤及び液晶表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、特に滴下工法による液晶表示装置の製造に用いたときに、硬化時にセルギャップムラが生じたりせず、接着性にも優れる光熱硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤及び液晶表示素子に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、液晶表示セル等の液晶表示素子は、2枚の電極付き透明基板を、所定の間隔をおいて対向させ、その周囲をシール剤で封着してセルを形成し、その一部に設けられた液晶注入口からセル内に液晶を注入し、その液晶注入口をシール剤又は封口剤を用いて封止することにより作製されていた。

この方法では、まず、2枚の電極付き透明基板のいずれか一方に、スクリーン印刷により熱硬化性シール剤を用いた液晶注入口を設けたシールパターンを形成し、60～100℃でプリベイクを行いシール剤中の溶剤を乾燥させる。次いで、スパーサーを挟んで2枚の基板を対向させてアライメントを行い貼り合わせ、110～220℃で10～90分間熱プレスを行いシール近傍のギャップを調整した後、オープン中で110～220℃で10～120分間加熱しシール剤を本硬化させる。次いで、液晶注入口から液晶を注入し、最後に封口剤を用いて液晶注入口を封止して、液晶表示素子を作製していた。

【0003】

しかし、この作製方法によると、熱歪により位置ズレ、ギャップのバラツキ、シール剤と基板との密着性の低下等が発生する；残留溶剤が熱膨張して気泡が発生しギャップのバラツキやシールパスが発生する；シール硬化時間が長い；プリベイクプロセスが煩雑；溶剤の揮発によりシール剤の使用可能時間が短い；液晶の注入に時間がかかる等の問題があった。とりわけ、近年の大型の液晶表示装置にあっては、液晶の注入に非常に時間がかかることが大きな問題となっていた。

【0004】

これに対して、光硬化熱硬化併用型シール剤を用いた滴下工法と呼ばれる液晶表示素子の製造方法が検討されている。滴下工法では、まず、2枚の電極付き透明基板の一方に、スクリーン印刷により長形状のシールパターンを形成する。次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を重ねあわせ、シール部に紫外線を照射して仮硬化を行う。その後、液晶アニール時に加熱して本硬化を行い、液晶表示素子を作製する。基板の貼り合わせを減圧下で行うようにすれば、極めて高い効率で液晶表示素子を製造することができる。今後はこの滴下工法が液晶表示装置の製造方法の主流となると期待されている。

【0005】

従来工法に用いられるシール剤としては、例えば、特許文献1に、ビスフェノールA型エポキシ樹脂の部分（メタ）アクリル化物を主成分とする接着剤が開示されている。この他にも同様のシール剤が、特許文献2、特許文献3、特許文献4又は特許文献5等が開示されている。また、特許文献6には、（メタ）アクリレートの主成分とする液晶シール剤が開示されている。

【0006】

しかしながら、これらのシール剤を用いて滴下工法により液晶表示装置を作製しようとしても、初期の光硬化による硬化性が高すぎて、熱硬化の工程を加えても十分な接着力が得られなかったり、光硬化後の線膨張率が大きくなってしまい基板ズレによるセルギャップムラ等が生じたりするという問題があった。

【0007】

【特許文献1】特開平6-160872号公報

【特許文献2】特開平1-243029号公報

【特許文献3】特開平7-13173号公報

【特許文献4】特開平7-13174号公報

【特許文献5】特開平7-13175号公報

【特許文献6】特開平7-13174号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記現状に鑑み、特に滴下工法による液晶表示装置の製造に用いたときに、硬化時にセルギャップムラが生じたりせず、接着性にも優れる光熱硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤及び液晶表示素子用封口剤を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明1は、液晶滴下工法用のシール剤及び／又は封口剤に用いられ、1分子中に環状エーテル基とラジカル重合性官能基とを有する反応性樹脂と、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の無機粒子とを含有する光熱硬化性樹脂組成物であって、光のみにより硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 が $1\times 10^{-4}\sim 5\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 が $2\times 10^{-4}\sim 1\times 10^{-3}/^{\circ}\text{C}$ である光熱硬化性樹脂組成物である。

【0010】

本発明2は、液晶滴下工法用のシール剤及び／又は封口剤に用いられ、1分子中に環状エーテル基とラジカル重合性官能基とを有する反応性樹脂と、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 以下の無機粒子とを含有する光熱硬化性樹脂組成物であって、光及び熱により硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 が $5\times 10^{-5}\sim 1\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 が $1\times 10^{-4}\sim 3\times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ である光熱硬化性樹脂組成物である。

以下に本発明を詳述する。

【0011】

本発明の光熱硬化性樹脂組成物は、液晶滴下工法用のシール剤及び／又は封口剤に用いられ、1分子中に環状エーテル基とラジカル重合性官能基とを有する反応性樹脂を含有する。これにより本発明の光熱硬化性樹脂組成物は、光硬化性と熱硬化性とを併せ持つことになり、滴下工法による液晶表示装置の製造に用いるシール剤や封口剤として用いた際に、光照射により仮硬化させた後に加熱により本硬化を行うことができる。

【0012】

上記反応性樹脂中の環状エーテル基としては特に限定されないが、例えば、エポキシ基又はオキセタン基が好適である。

また、上記反応性樹脂中のラジカル重合性官能基としては特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリル基が好適である。なお、本明細書において(メタ)アクリル基とは、アクリル基又はメタクリル基のことをいう。

【0013】

上記反応性樹脂中における環状エーテル基とラジカル重合性官能基とを合計した官能基当量の好ましい下限は 2.5mmol/g 、好ましい上限は 5.5mmol/g である。 2.5mmol/g 未満であると、耐熱性や耐湿性に劣ることがあり、 5.5mmol/g を超えると、基板等に対する密着性が不十分となることがある。

【0014】

上記反応性樹脂中におけるラジカル重合性官能基の官能基当量の好ましい下限は 2.0mmol/g 、好ましい上限は 5.0mmol/g である。 2.0mmol/g 未満であると、耐熱性や耐湿性に劣ることがあり、 5.0mmol/g を超えると、基板等に対する

密着性が不十分となることがある。

【0015】

上記反応性樹脂中におけるラジカル重合性官能基の当量を環状エーテル基の当量で除した値の好ましい下限は1、好ましい上限は9である。1未満であると、光反応性が低下してしまい、ギャップ調整後にシール剤に光を照射しても初期の仮止め硬化がなくなってしまうばかりか、液晶への溶出が大きくなることがあり、9を超えると、接着性や透湿性の面で不十分となることがある。

【0016】

このような1分子中に環状エーテル基とラジカル重合性官能基とを有する反応性樹脂としては、例えば、1分子中にエポキシ基と(メタ)アクリル基とをそれぞれ少なくとも1つ以上有する化合物が挙げられる。

上記1分子中にエポキシ基と(メタ)アクリル基とをそれぞれ少なくとも1つ以上有する化合物としては特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂、ウレタン変性(メタ)アクリルエポキシ樹脂等が挙げられる。

【0017】

上記(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂としては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂等を部分(メタ)アクリル化したもの；ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、トリス(ヒドロキシフェニル)アルキル型エポキシ樹脂、テトラキス(ヒドロキシフェニル)アルキル型エポキシ樹脂等が好適である。

【0018】

上記(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂の原料となるエポキシ樹脂としては、例えば、ノボラック型としてはフェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビフェニルノボラック型、トリスフェノールノボラック型、ジシクロペンタジエンノボラック型等が挙げられ、また、ビスフェノール型としてはビスフェノールA型、ビスフェノールF型、2, 2'-ジアリルビスフェノールA型、ビスフェノールS型、水添ビスフェノール型、ポリオキシプロピレンビスフェノールA型等が挙げられる。

【0019】

上記(メタ)アクリル酸変性エポキシ樹脂の原料のうち市販されているものとしては、例えば、フェノールノボラック型としては、エピクロンN-740、エピクロンN-770、エピクロンN-775(以上、大日本インキ化学社製)、エピコート152、エピコート154(以上、ジャパンエポキシレジン社製)が挙げられ、クレゾールノボラック型としては、エピクロンN-660、エピクロンN-665、エピクロンN-670、エピクロンN-673、エピクロンN-680、エピクロンN-695、エピクロンN-665-EXP、エピクロンN-672-EXP(以上、大日本インキ化学社製)等が挙げられる。

【0020】

上記エポキシ樹脂の部分(メタ)アクリル化物は、例えば、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸とを、常法に従って塩基性触媒の存在下で反応することにより得られる。エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸との配合量を適宜変更する事により所望のアクリル化率のエポキシ樹脂を得る事が可能である。

【0021】

上記ウレタン変性(メタ)アクリルエポキシ樹脂は、例えば、以下の方法によって得られるものである。すなわち、ポリオールと2官能以上のイソシアネートとを反応させ、更にこれに水酸基を有する(メタ)アクリルモノマー及びグリシドールを反応させる方法；ポリオールを用いずに2官能以上のイソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリルモノマーやグリシドールを反応させる方法；イソシアネート基を有する(メタ)アクリレートにグリシドールを反応させる方法等により作製することができる。具体的には、例えば、まずトリメチロールプロパン1モルとイソホロンジイソシアネート3モルとをスズ系触媒下で反応させ、得られた化合物中に残るイソシアネート基と、水酸基を有するアクリルモノマーであるヒドロキシエチルアクリレート及び水酸基を有するエポキシであるグリシド

ールとを反応させることにより作製することができる。

【0022】

上記ポリオールとしては特に限定されず、例えば、エチレングリコール、グリセリン、ソルビトール、トリメチロールプロパン、(ポリ)プロピレングリコール等が挙げられる。上記イソシアネートとしては、2官能以上であれば特に限定されず、例えば、イソホロンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート(MDI)、水添MDI、ポリメリックMDI、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート(XDI)、水添XDI、リジンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、テトラメチルキシレンジイソシアネート、1,6,10-ウンデカントリイソシアネート等が挙げられる。

【0023】

上記水酸基を有する(メタ)アクリルモノマーとしては特に限定されず、例えば、分子内に水酸基を1つ有するモノマーとしては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられ、分子内に水酸基を2つ以上有するモノマーとしては、ビスフェノールA変性エポキシ(メタ)アクリレート等のエポキシ(メタ)アクリレートが挙げられる。これらは、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0024】

また、上記反応性樹脂は、液晶との相溶性を低め汚染を無くす点で水酸基及び/又はウレタン結合を有することが好ましく、また、耐熱性向上の点でビフェニル骨格、ナフタレン骨格、ビスフェノール骨格、ノボラック型エポキシ樹脂の部分(メタ)アクリル化物より選択される少なくとも1つの分子骨格を有することが好ましい。

【0025】

上記反応性樹脂は、更に原子数24以下の環状構造を有することが好ましい。ここで原子数とは、上記環状構造を構成する分子中の炭素、水素、酸素等の原子の数の合計を意味する。原子数が24を超えると、後述する線膨張係数を満足できなかったり、耐熱性に劣ったりすることがある。

【0026】

上記反応性樹脂中における環状構造の当量の好ましい下限は1.5mmol/g、好ましい上限は6.0mmol/gである。1.5mmol/g未満であると、線膨張係数が大きくなり後述する範囲を満足できなくなることがあり、6.0mmol/gを超えると、基板等に対する密着性が不十分となることがある。

【0027】

上記環状構造を構成する原子としては特に限定されないが、骨格構造は炭素原子であることが好ましく、このような環状構造は、芳香族性であることが好ましい。

上記芳香属性としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、インデン、ナフタリン、テトラリン、アントラセン、フェナントレン等が挙げられる。

【0028】

このような反応性樹脂の数平均分子量の好ましい下限は300、好ましい上限は550である。300未満であると液晶へ溶出して液晶の配向を乱すことがあり、550を超えると、増粘のため、シール剤や封口剤の調製が困難となることがある。

【0029】

本発明の光熱硬化性樹脂組成物は、無機粒子を含有する。上記無機粒子は、本発明の光熱硬化性樹脂組成物の硬化収縮を防止し、下述の線膨張係数を達成させる役割を有する。

上記無機粒子としては特に限定されず、例えば、シリカ、珪藻土、アルミナ、酸化亜鉛、酸化鉄、酸化マグネシウム、酸化錫、酸化チタン、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、石膏、珪酸カルシウム、タルク、ガラスビーズ

、セリサイト活性白土、ベントナイト、窒化アルミニウム、窒化珪素等からなるものが挙げられる。なかでも、シリカ、アルミナが好適である。

上記無機粒子の形状としては特に限定されず、球状、針状、板状等の定型物または非定型物が挙げられる。

【0030】

上記無機粒子の平均粒子径の上限は $1\mu\text{m}$ である。 $1\mu\text{m}$ を超えると、本発明の光熱硬化性樹脂組成物を光及び/又は熱により硬化した硬化物の表面が凹凸となり、セルギャップの精度が劣る。好ましい下限は $0.01\mu\text{m}$ 、好ましい上限は $0.1\mu\text{m}$ である。 $0.01\mu\text{m}$ 未満であると、チクソトロピー性が高くなり、凝集物が発生することがある。

【0031】

上記無機粒子は、スパーサー基を介してイミダゾール骨格とアルコキシシリル基とが結合した構造を有するイミダゾールシラン化合物、エポキシシラン化合物、及び、アミノシラン化合物からなる群より選択される少なくとも1つにより表面処理されていてもよい。このような表面処理を施すことにより、上記無機粒子と上記反応性樹脂との親和性を高めることができるとともに、これらがシランカップリング剤として働き、接着力や保存安定性が向上する。

【0032】

本発明の光熱硬化性樹脂組成物は、更に光重合開始剤を含有することが好ましい。上記光重合開始剤としては、光照射によりラジカル重合性官能基を反応させるものであれば特に限定されず、ベンゾフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、ベンジル、ベンゾイルイソプロピルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、チオキサントン等が挙げられるが、反応性二重結合と光反応開始部とを有するものを用いれば、光重合開始剤の液晶への溶出を防止でき好ましい。なかでも、(メタ)アクリル残基等の反応性二重結合と、水酸基及び/又はウレタン結合とを有するベンゾイン(エーテル)類化合物が好適である。なお、ベンゾイン(エーテル)類化合物とは、ベンゾイン類及びベンゾインエーテル類を表す。

【0033】

上記光重合開始剤の配合量の好ましい下限は、反応性樹脂100重量部に対して0.1重量部、好ましい上限は10重量部である。0.1重量部未満であると、光重合を開始する能力が不足して効果が得られないことがあり、10重量部を超えると、未反応の光重合開始剤が多く残ることがあり、耐候性が悪くなることがある。より好ましくい下限は1重量部、より好ましい上限は5重量部である。

【0034】

本発明の光熱硬化性樹脂組成物は、更に硬化剤を含有することが好ましい。上記硬化剤は、上記反応性樹脂中の環状エーテル基を反応させ、架橋させるためのものであり、硬化物の接着性、耐湿性を向上させる役割を有する。

上記硬化剤としては、融点が 100°C 以上の潜在性硬化剤が好適に用いられる。融点が 100°C 以下の硬化剤を使用すると保存安定性が著しく悪くなることがある。このような硬化剤としては、例えば、1,3-ビス[ヒドラジノカルボノエチル-5-イソプロピルヒダントイン]等のヒドラジド化合物、ジシアンジアミド、グアニジン誘導体、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、N-[2-(2-メチル-1-イミダゾリル)エチル]尿素、2,4-ジアミノ-6-[2'-メチルイミダゾリル-(1')]エチル-s-トリアジン、N,N'-ビス(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)尿素、N,N'-(2-メチル-1-イミダゾリルエチル)-アジポアミド、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール誘導体、変性脂肪族ポリアミン、テトラヒドロ無水フタル酸、エチレングリコール-ビス(アンヒドロトリメリテート)等の酸無水物、各種アミンとエポキシ樹脂との付加生成物等が挙げられる。また、上記硬化剤としては、硬化剤の反応性を抑制するために、その表面が被覆された被覆硬化剤を用いてもよく、例えば、固体硬化剤粒子の表面が微粒子により被覆されているもの等が挙げられる。

【0035】

上記硬化剤の配合量の好ましい下限は、上記反応性樹脂 100 重量部に対して 5 重量部、好ましい上限は 60 重量部である。この範囲外であると、硬化物の接着性、耐薬品性が低下し、高温高湿動作試験での液晶の特性劣化が早まることがある。より好ましい下限は 10 重量部、より好ましい上限は 50 重量部である。

【0036】

本発明の光熱硬化性樹脂組成物は、更にシランカップリング剤を含有することが好ましい。シランカップリング剤は、基板等との接着性を向上させる接着助剤としての役割を有する。また、上述のように上記無機粒子の表面処理に用いれば、上記無機粒子と上記反応性樹脂との相互作用を向上させることができる。

上記シランカップリング剤としては特に限定されないが、基板等との接着性向上効果に優れ、反応性樹脂と化学結合することにより液晶中への流出を防止することができることから、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン等や、スパーサー基を介してイミダゾール骨格とアルコキシシリル基とが結合した構造を有するイミダゾールシラン化合物からなるもの等が好適に用いられる。これらのシランカップリング剤は単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

【0037】

本発明 1 の光熱硬化性樹脂組成物は、光のみにより硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40℃低い温度からガラス転移温度より 10℃低い温度までの平均線膨張率 α_1 が $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10℃高い温度からガラス転移温度より 40℃高い温度までの平均線膨張率 α_2 が $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ である。平均線膨張率 α_1 が $1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ 未満であるか、又は、平均線膨張率 α_2 が $2 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ 未満であると、滴下工法による液晶表示装置の製造に用いるシール剤や封口剤として用いた際に、光照射による仮硬化後に加熱による本硬化を行っても基板等への密着が不十分となり、十分な接着性が得られない。平均線膨張率 α_1 が $5 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ を超えるか、又は、平均線膨張率 α_2 が $1 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ を超えると、仮硬化のときに基板がずれたりしてセルギャップムラが生じる。

【0038】

本発明 2 の光熱硬化性樹脂組成物は、光及び熱により硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40℃低い温度からガラス転移温度より 10℃低い温度までの平均線膨張率 α_1 が $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10℃高い温度からガラス転移温度より 40℃高い温度までの平均線膨張率 α_2 が $1 \times 10^{-4} \sim 3 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ である。平均線膨張率 α_1 が $5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 未満であるか、又は、平均線膨張率 α_2 が $1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ 未満であると、滴下工法による液晶表示装置の製造に用いるシール剤や封口剤として用いた際に、光照射による仮硬化後に加熱による本硬化を行っても基板等への密着が不十分となり、十分な接着性が得られない。平均線膨張率 α_1 が $1 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ を超えるか、又は、平均線膨張率 α_2 が $3 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ を超えると、得られる液晶表示装置の耐熱性や冷熱サイクル特性が劣る。

【0039】

本発明の光熱硬化性樹脂組成物は、光及び／又は熱により硬化させたときの硬化物の体積抵抗値が $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上であり、100 kHz における誘電率が 3 以上であることが好ましい。体積抵抗値が $1 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ 未満であると、本発明の硬化性樹脂組成物がイオン性の不純物を含有していることを意味し、シール剤又は封口剤として用いた際に通電時にイオン性不純物が液晶中に溶出し、液晶駆動電圧に影響を与え、表示ムラの原因となることがある。また、液晶の誘電率は、通常 $\epsilon_{//}$ (パラレル) が 10、 ϵ_{\perp} (垂直) が 3.5 程度であることから、誘電率が 3 未満であると、硬化性樹脂組成物が液晶中に溶出し、液晶駆動電圧に影響を与え、表示ムラの原因となることがある。

【0040】

本発明の光熱硬化性樹脂組成物は、光及び／又は熱により硬化させたときの硬化物の 25

℃における引張弾性率の好ましい下限が400MPa、好ましい上限が4000MPaである。400MPa未満であると、耐熱性に劣ることがあり、4000MPaを超えると耐衝撃性に劣ることがある。

また、本発明の光熱硬化性樹脂組成物は、光及び／又は熱により硬化させたときの硬化物の25℃における引張弾性率を150℃における引張弾性率で除した値の好ましい下限が100、好ましい上限が250である。100未満であると硬化物の柔軟性が劣るため基板等に対する接着性が不十分となることがあり、250を超えると、耐熱性に劣ることがある。

【0041】

本発明の光熱硬化性樹脂組成物は、光及び／又は熱により硬化させたときの硬化物のガラス転移温度の好ましい下限が80℃、好ましい上限が150℃である。80℃未満であると、耐湿性に劣ることがあり、150℃を超えると、剛直に過ぎ基板との密着性に劣ることがある。

なお、上記ガラス転移温度は、DMA法により昇温速度5℃/分、周波数10Hzの条件で測定した値である。ただし、DMA法によるガラス転移点温度の測定には大量の試料を要することから、少量の試料しか得られない場合にはDSC法により昇温速度10℃/分の条件で測定を行うことが好ましい。一般に、DSC法によって測定したガラス転移点温度は、DMA法によって測定したガラス転移点温度よりも30℃程度低くなる。したがって、DSC法によってガラス転移点温度を測定する場合には、上記硬化物のガラス転移温度の好ましい下限は50℃、好ましい上限は120℃である。

【0042】

本発明の光熱硬化性樹脂組成物は、光及び／又は熱により硬化させたときの硬化物の水との接触角の好ましい下限が20度、好ましい上限が80度である。20度未満であると、耐湿性に劣ることがあり、80度を超えると、硬化前に液晶に溶出することがある。

なお、上記水との接触角は、本発明の光熱硬化性樹脂組成物をガラスプレート上に薄く均一に塗布し硬化させた後、この上に水滴を形成して、接触角測定装置（例えば、協和界面科学社製等）を用いて測定することができる。

【0043】

本発明の光熱硬化性樹脂組成物を製造する方法としては特に限定されず、上記反応性樹脂及び上記無機粒子と、必要に応じて配合される硬化剤等とを、従来公知の方法により混合する方法等が挙げられる。このとき、イオン性の不純物を除去するために層状珪酸塩鉱物等のイオン吸着性固体と接触させてもよい。

【0044】

本発明の光熱硬化性樹脂組成物は、光によっても熱によっても硬化し、硬化後の線膨張率が小さく、基板等との接着性にも優れることから、滴下工法により液晶表示装置を製造する際の液晶表示素子用シール剤や液晶表示素子用封口剤として好適である。

本発明の光熱硬化性樹脂組成物を用いてなる液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤もまた、本発明の1つである。

更に、本発明の液晶表示素子用シール剤及び／又は本発明の液晶表示素子用封口剤を用いてなる液晶表示装置もまた、本発明の1つである。

【発明の効果】

【0045】

本発明の液晶表示素子用シール剤又は液晶表示素子用封口剤を用いて本発明の液晶表示装置を製造する方法としては特に限定されず、例えば、以下の方法により製造することができる。

まず、ITO薄膜等の2枚の電極付き透明基板（無機ガラス又はプラスチック板）の何れか一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤を液晶注入口が解放された所定のパターンとなるように塗布する。塗布方法としては、スクリーン印刷、ディスペンサー塗布等が挙げられる。上記2枚の透明基板をスペーサーを介して対向させ、位置合わせを行いながら重ね合わせる。その後、透明基板のシール部に紫外線を照射して仮留めし、更に100～2

00℃のオープン中で1時間加熱硬化させて硬化を完了させる。最後に液晶注入口より液晶を注入し、本発明の液晶表示素子用封口剤を用いて注入口を塞ぎ、液晶表示セルを作製する。

【0046】

また、滴下工法による液晶表示素子の製造方法としては、例えば、ITO薄膜等の2枚の電極付き透明基板の一方に、本発明の液晶表示素子用シール剤をスクリーン印刷、ディスペンサー塗布等により長方形のシールパターンを形成する。次いで、シール剤未硬化の状態で液晶の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、すぐに他方の透明基板を重ね合わせ、シール部に紫外線を照射して仮硬化を行う。その後、液晶アニール時に加熱して本硬化を行い、液晶表示素子を作製する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0047】

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0048】

(A) アクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂の合成

液状のフェノールノボラック型エポキシ樹脂（ダウケミカル社製：D. E. N. 431）1000重量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール2重量部、反応触媒としてトリエチルアミン2重量部、アクリル酸200重量部を空気を送り込みながら、90℃で還流撹拌しながら5時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクオルツとカオリンの天然結合物（ホフマンミネラル社製、シリチンV85）10重量部が充填されたカラムで濾過し、アクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂（50%部分アクリル化物）を得た。

【0049】

(B) アクリル酸変性プロピレンオキサイドビスフェノールAエポキシ樹脂の合成

液状のポリオキシアルキレンビスフェノールAジグリシジルエーテル（旭電化工業社製、EP4000S）1440重量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール2重量部、反応触媒としてトリエチルアミン2重量部、アクリル酸200重量部を空気を送り込みながら、90℃で還流撹拌しながら5時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクオルツとカオリンの天然結合物（ホフマンミネラル社製、シリチンV85）10重量部が充填されたカラムで濾過し、アクリル酸変性プロピレンオキサイドビスフェノールAエポキシ樹脂（50%部分アクリル化物）を得た。

【0050】

(C) ウレタン変性部分アクリル化物の合成

トリメチロールプロパン134重量部、重合開始剤としてBHT0.2重量部、反応触媒としてジブチル錫ジラウリレート0.01重量部、イソホロンジイソシアネート666重量部を加え、60℃で還流撹拌しながら2時間反応させた。次に、2-ヒドロキシエチルアクリレート25.5重量部及びグリシドール111重量部を加え、空気を送り込みながら90℃で還流撹拌しながら2時間反応させた。得られた樹脂100重量部を、反応物中のイオン性不純物を吸着させる為にクオルツとカオリンの天然結合物（ホフマンミネラル社製、シリチンV85）10重量部が充填されたカラムで濾過し、ウレタン変性部分アクリル化物を得た。

【0051】

(実施例1)

(A) で得られたアクリル酸変性フェノールノボラックエポキシ樹脂40重量部、(C) で得られたウレタン変性部分アクリル化物20重量部、潜在性熱硬化剤としてヒドラジド系硬化剤（味の素ファインテクノ社製、アミキュアVDH）15重量部、光重合開始剤として2,2-ジエトキシアセトフェノン1重量部、シリカ粒子（平均粒径0.5μm）23重量部、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン1重量部からなる硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ロールを用いて十分に混合し、シール剤を得た。

【0052】

透明電極付きの2枚の透明基板の一方に、得られたシール剤を長方形の枠を描く様にディスプレイで塗布した。続いて、液晶（チッソ社製、JC-5004LA）の微小滴を透明基板の枠内全面に滴下塗布し、直ぐに他方の透明基板を重ねあわせてシール部に高圧水銀ランプを用い紫外線を 50 mW/cm^2 で60秒照射した。その後、液晶アニールを 120°C にて1時間行い熱硬化させ、液晶表示セルを作製した。

【0053】

（実施例2）

（C）で得られたウレタン変性部分アクリル化物20重量部の代わりに、（B）で得られたプロピレンオキサイド部分アクリル化物20重量部を用い、ヒドラジド系硬化剤（味の素ファインテクノ社製、アミキュアVDH）15重量部の代わりに、ヒドラジド系硬化剤（日本ヒドラジン工業社製、NDH）15重量部を用いた以外は実施例1と同様にしてシール剤を得、これを用いて液晶表示セルを作製した。

【0054】

（比較例1）

ウレタンアクリレート（共栄社化学社製、AH-600）35重量部、2-ヒドロキシブチルアクリレート15重量部、イソボニルアクリレート50重量部、ベンゾフェノン3重量部からなる硬化性樹脂組成物を均一な液となるように混合し、光硬化型のシール剤を得、これを用いて液晶表示セルを作製した。

【0055】

（比較例2）

ビスフェノールAエポキシ樹脂（ジャパンエポキシレジン社製、エピコート828US）50重量部、ヒドラジド系硬化剤（日本ヒドラジン工業社製、NDH）25重量部からなる硬化性樹脂組成物を均一な液となるように三本ロールを用いて十分に混合し、シール剤を得、これを用いて液晶表示セルを作製した。

【0056】

実施例1、2及び比較例1、2で作製したシール剤について、下記の方法により光硬化後及び光熱硬化後の平均線膨張率、並びに、硬化後の体積抵抗値、 100 kHz における誘電率、引張弾性率を評価し、また、得られた液晶表示セルについて下記の方法により色むらを評価した。
結果を表1に示した。

【0057】

（光硬化後及び光熱硬化後の平均線膨張率）

ポリフッ化エチレン基板上にシール剤を薄く均一に塗布した後、 3000 mJ/cm^2 の条件で紫外線硬化して、大きさ $15 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 、厚さ 0.6 mm の光硬化サンプルを作製した。また、ポリフッ化エチレン基板上にシール剤を薄く均一に塗布した後、 3000 mJ/cm^2 の条件で紫外線硬化し、更に 120°C 、1時間の条件で熱硬化して、大きさ $15 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 、厚さ 0.6 mm の光熱硬化サンプルを作製した。

作製した光硬化サンプル及び光熱硬化サンプルの平均線膨張率をセイコー電子工業社製「EXSTAR6000TMA/SS」を用いて、初期温度： 35°C 、加熱終了温度： 150°C 、昇温速度： 5°C/min 、保持時間： 0 min の測定条件で測定した。

得られた値から光のみにより硬化させたときの硬化物と、光及び熱により硬化させたときの硬化物とについてのガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 と、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 とを算出した。

【0058】

（硬化後の体積抵抗値）

クロム蒸着ガラス基板のクロム蒸着面上にシール剤を薄く均一に塗布した後紫外線硬化して、大きさ $85 \text{ mm} \times 85 \text{ mm}$ 、厚さ 3 mm の紫外線硬化物を形成し、この上にクロム蒸着面を紫外線硬化物側にしてクロム蒸着ガラス基板を載せて荷重をかけて、 120°C のホ

ットプレート上で1時間加熱圧着し、試験サンプルを作製した。この試験サンプルにおけるシール剤の面積 ($S \text{ (cm}^2\text{)}$)、対向するクロム蒸着ガラス基板のクロム蒸着面間に定電圧発生装置(ケンウッド社製、PA36-2AレギュレーテッドDCパワーサプライ)を用いて一定の電圧 ($V \text{ (V)}$) を印加し、膜に流れる電圧 ($A \text{ (A)}$) を電流計(アドバンテスト社製、R644Cデジタルマルチメーター)にて測定した。シール剤の膜圧 ($T \text{ (cm)}$) としたとき、下記式により体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) を求めた。

$$\text{体積抵抗率 } (\Omega \cdot \text{cm}) = (V \cdot S) / (A \cdot T)$$

ただし、印加電圧は直流500V、導電時間は1分間とした。

【0059】

(硬化後の100kHzにおける誘電率)

ガラスプレート上にシール剤を薄く均一に塗布した後硬化して、大きさ60mm×60mm、厚さ3mmの試験片を作製した。ASTM D150に準じる方法により、電極非接触法(間隙法)により、誘電体測定用電極(横河HP社製、HP16451B)、LCRメータ(ヒューレットパッカード社製、4284A)を用いて周波数100kHzで測定した。

【0060】

(硬化後の引張弾性率)

ポリフッ化エチレン基板上にシール剤を薄く均一に塗布した後、紫外線硬化して、大きさ50mm×5mm、厚さ0.5mmの紫外線硬化物を形成し、更に120℃、1時間間の条件で加熱して試験サンプルを作製した。

作製した試験サンプルの引張弾性率をティー・エイ・インスツルメント社製「RSA II」を用いて、つかみ間長:30mm、温度条件を初期温度:室温、加熱終了温度:150℃、昇温速度:5℃/min、データを取り込み間隔とし、下限弾性率:10Pa、下限動ちから:0.008N、測定周波数:10Hz、歪($E > 10^8$):0.1%、静/動力比:0、上限伸び率:50%、伸び指数:1の条件で測定した。

【0061】

(色むら評価)

得られた液晶表示セルについて、60℃、95%RH、500時間放置前後に、液晶に生じる色むらを目視で観察し、◎(色むらが全くない)、○(色むらが微かにある)、△(色むらが少しある)、×(色むらがかなりある)の4段階で評価を行った。なお、ここでは1区につきサンプル数5で行った。

【0062】

【表 1】

		実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
反応性樹脂 組成物 (重量部)	アクリル酸変性 フェノールノボラックエポキシ樹脂	40	40	—	—
	ウレタンアクリレート	—	—	35	—
	ウレタン変性部分アクリル化物	20	—	—	—
	アクリル酸変性プロピレンオキサソ ビスフェノールA型エポキシ樹脂	—	20	—	—
	2-ヒドロキシプロピルアクリレート	—	—	15	—
	ビスフェノールAエポキシ樹脂	—	—	—	50
	イソボルニルアクリレート	—	—	50	—
	ビトラント系硬化剤(VDH)	15	—	—	—
	ビトラント系硬化剤(NDH)	—	15	—	25
	シリカ粒子	23	23	—	—
評価	光硬化後の平均膨張率 α_1 (/°C)	2×10^{-4}	2×10^{-4}	9×10^{-5}	—
	光硬化後の平均膨張率 α_2 (/°C)	8×10^{-4}	8×10^{-4}	4×10^{-4}	—
	光熱硬化後の平均膨張率 α_1 (/°C)	7×10^{-5}	8×10^{-5}	8×10^{-5}	3×10^{-5}
	光熱硬化後の平均膨張率 α_2 (/°C)	2×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-4}	1×10^{-4}
	体積抵抗値($\Omega \cdot \text{cm}$)	1.5×10^{13}	2.1×10^{13}	1.2×10^{13}	3.0×10^{13}
	誘電率(100kHz)	3.4	3.2	3.4	3.1
	引張弾性率(MPa)	2000	1000	2000	4000
	色ムラ評価(初期)	◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎	○◎◎◎◎	×××××
	色ムラ評価(耐湿評価後)	◎◎◎◎◎	◎◎◎◎◎	×××××	×××××

【産業上の利用可能性】

【0063】

本発明によれば、特に滴下工法による液晶表示装置の製造に用いた際に、硬化時にセルギヤップムラが生じたりせず、接着性にも優れる光熱硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤、及び、液晶表示装置を提供できる。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】特に滴下工法による液晶表示装置の製造に用いたときに、硬化時にセルギャップムラが生じたりせず、接着性にも優れる光熱硬化性樹脂組成物、液晶表示素子用シール剤、液晶表示素子用封口剤及び液晶表示装置を提供する。

【解決手段】液晶滴下工法用のシール剤及び／又は封口剤に用いられ、1分子中に環状エーテル基とラジカル重合性官能基とを有する反応性樹脂と、平均粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の無機粒子とを含有する光熱硬化性樹脂組成物であって、光のみにより硬化させたときの硬化物のガラス転移温度より 40°C 低い温度からガラス転移温度より 10°C 低い温度までの平均線膨張率 α_1 が $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-4} / ^\circ\text{C}$ であり、かつ、ガラス転移温度より 10°C 高い温度からガラス転移温度より 40°C 高い温度までの平均線膨張率 α_2 が $2 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3} / ^\circ\text{C}$ である光熱硬化性樹脂組成物。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 7 9 2 9 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 7 4]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区西天満 2 丁目 4 番 4 号

氏 名 積水化学工業株式会社